

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11101809 A**

(43) Date of publication of application: 13.04.99

(51) Int. Cl **G01N 37/00**

(21) Application number: 09262146

(22) Date of filing: 26.09.97

(71) Applicant: KANAGAWA ACAD OF SCI & TECHNOL

(72) Inventor: MATSUMOTO TAKUYA  
OTSU GENICHI

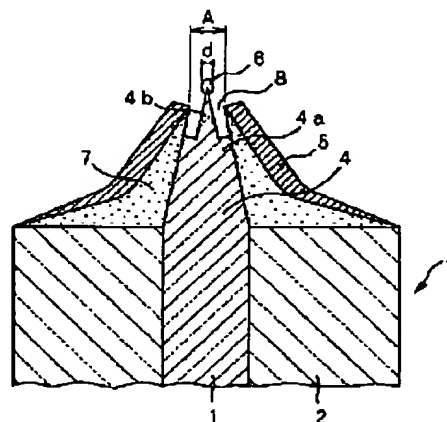
(54) OPTICAL FIBER PROBE AND ITS  
MANUFACTURE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical fiber probe which can detect an evanescent light with high sensitivity and high resolution without being influenced by a scattering light scattered at a base part of the probe or a scattering light because of a surface roughness of a sample.

SOLUTION: A projecting part 4 where a core 1 projects from a clad 2 is formed at one end of an optical fiber 3 having the clad 2 set in the circumference of the core 1. A metallic film 5 is formed at a surface of the projecting part 4 except a leading end part. An outer circumferential part 4a of the projecting part 4 retreats from a leading end face and an inner circumferential part 4b is tapered to be sharp forward. A metallic ball 6 is formed at a leading end of the sharpened inner circumferential part 4b.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-101809

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 37/00

識別記号

F I

G 0 1 N 37/00

E

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-262146

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月26日

(71) 出願人 591243103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(72) 発明者 松本 拓也

神奈川県横浜市神奈川区西寺尾町1-30-64

(72) 発明者 大津 元一

東京都品川区豊町3-1-8-101

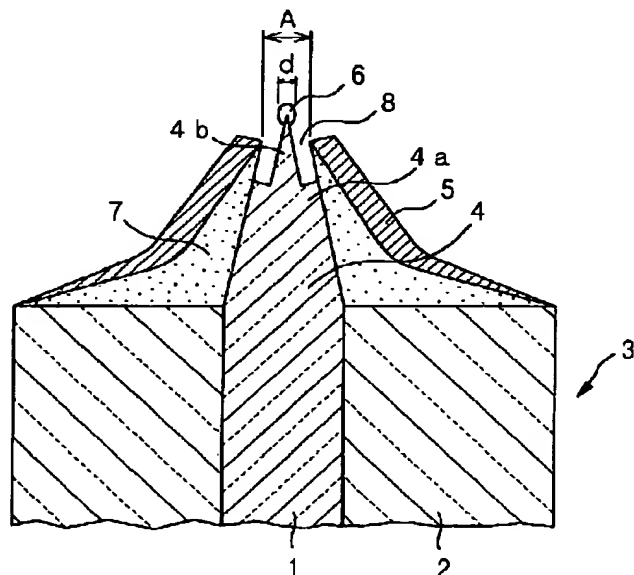
(74) 代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54) 【発明の名称】 光ファイバプローブ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 プローブの根本部分で散乱された散乱光や試料の表面粗さに起因した散乱光の影響を受けず、エバネッセント光が高感度、高分解能をもって検出できる光ファイバプローブを提供する。

【解決手段】 コア1の周りにクラッド2が設けられてなる光ファイバ3の一端に、コア1がクラッド2から突出した突出部4を形成し、この突出部4表面に先端部を除いて金属膜5を形成する。そして、上記突出部4において、外周部4aは先端面より後退させるとともに内周部4bは先細り状に先鋭化し、この先鋭化された内周部4b先端に金属球6を形成する。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コアの周りにクラッドが設けられてなる光ファイバの一端に、コアがクラッドから突出した突出部が形成され、この突出部表面に先端部を除いて金属膜が形成されてなり、

上記突出部は、外周部が先端面より後退するとともに内周部が先細り状に先鋭化され、この先鋭化された内周部先端に金属球が形成されていることを特徴とする光ファイバプローブ。

【請求項2】 上記突出部の側面に、レジスト層を介して金属膜が形成されていることを特徴とする請求項1記載の光ファイバプローブ。

【請求項3】 コアの周りにクラッドが設けられてなる光ファイバの一端にコアがクラッドから突出した突出部を形成する突出部形成工程と、前記突出部表面に先端部を除いてレジスト層を形成するレジスト層形成工程と、上記突出部のレジスト層から露出した先端部を、エッチングによって外周部を先端面より後退させるとともに内周部を先鋭化する先鋭化工程と、レジスト層上に金属膜を形成するとともに先鋭化された先端部に金属球を形成する金属被着工程を有することを特徴とする光ファイバプローブの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えばプローブ走査型顕微鏡の一つである近接場光学顕微鏡において、エバネッセント光を検出または照射する光プローブとして使用される光ファイバプローブ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】通常の光学顕微鏡によって得られる画像の分解能は使用される光の波長（回折限界）によって制限される。

【0003】これに対して、光の波長以下、すなわちナノメートルサイズの構造を有するプローブを備えた近接場光学顕微鏡においては、光の波長を超えた分解能で光学像を得ることができる。したがって、この近接場光学顕微鏡技術を利用することにより、ナノメートル級の分解能で、例えば生体試料、半導体試料、光メモリ材料、感光性材料等の物体の形状測定や分光測定、さらにはメモリ操作（書き込み／読み出し／消去）、光加工などを行うことができる。

【0004】ここで、近接場光学顕微鏡の一例を図10に示す。この顕微鏡は、コレクションモードと称される近接場光学顕微鏡であり、全反射条件下で物体裏面から光を照射したときに物体表面からの距離が光の波長よりも小さい、極めて近接した領域に発生するエバネッセント光を検出して物体の形状を測定するものである。

【0005】具体的には、全反射条件下で物体にレーザ光が照射されることにより生じたエバネッセント光30

を、プローブ32のナノメートルサイズとなされた先鋭部31の先端によって散乱させ、この散乱光を検出する。エバネッセント光30の光パワーは試料表面からの距離とともに指数関数的に減少することから、この光パワーの変化を検出することによって試料の表面形状が観測されることになる。

【0006】このような近接場光学顕微鏡においてエバネッセント光30を散乱させるためのプローブ32としては、金属針のような全体が金属によって構成された金属プローブや、光ファイバの一端に円錐状の先鋭部を突出形成した光ファイバプローブが用いられる。このうち金属プローブは、光ファイバプローブに比べて散乱効率が高く、高い検出感度を得ることができる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところが、プローブ全体が金属によって構成されている金属プローブでは、エバネッセント光がプローブ先端だけでなくプローブの根本の部分によっても散乱される。この根本で生じる散乱光は、先端で生じる散乱光を検出する際にはバックグラウンドノイズとなり分解能を低下させる。

【0008】しかも、金属プローブの場合、散乱させた光を検出するための検出用のプローブを別に設ける必要があり、装置構成が複雑になるといった欠点もある。

【0009】一方、光ファイバプローブでは、先鋭部によって散乱された光は当該先鋭部を通じて光ファイバのコアに導かれ、この光を光ファイバのもう一方の端部（出射端）から検出することができる。

【0010】しかし、試料表面にはエバネッセント光だけではなく、試料の表面粗さに起因した散乱光も発生する。上述のような光ファイバプローブでは、先鋭部の先端だけでなく側面からも光が導入されてしまうため、このような表面粗さによる散乱光も検出され、分解能が低くなってしまう。

【0011】そこで本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、プローブの根本部分で散乱された散乱光や試料の表面粗さに起因した散乱光の影響を受けず、エバネッセント光が高感度、高分解能をもって検出できる光ファイバプローブ及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明の光ファイバプローブはコアの周りにクラッドが設けられてなる光ファイバの一端に、コアがクラッドから突出した突出部が形成され、この突出部表面に先端部を除いて金属膜が形成されてなり、上記突出部は、外周部が先端面より後退し、内周部の先端に金属球が形成されていることを特徴とするものである。

【0013】また、本発明の光ファイバプローブの製造方法は、コアの周りにクラッドが設けられてなる光ファイバの一端にコアがクラッドから突出した突出部を形成

する突出部形成工程と、前記突出部表面に先端部を除いてレジスト層を形成する工程と、上記突出部のレジスト層から露出した先端部を、エッチングによって外周部を先端面より後退させるとともに内周部を先鋭化する先鋭化工程と、上記突出部の側面側から金属蒸気流を入射させ、レジスト層上に金属膜を形成するとともに先鋭化された先端部に金属球を形成する金属被着工程を有することを特徴とするものである。

【0014】本発明の光ファイバプローブまたは本発明の製造方法によって製造される光ファイバプローブは、金属膜によって覆われていない先端部が光が導入される開口部となる。この光ファイバプローブによってエバネッセント光を検出するには、この開口部内にある金属球を物体表面に対して光の波長よりも短い距離まで接近させ、物体表面に生じているエバネッセント光をこの金属球によって散乱させる。生じた散乱光は開口部からコア内に導かれ、コア内を伝搬してもう一方の端部（出射端）から検出される。

【0015】このようにこの光ファイバプローブではエバネッセント光が先端部に形成された金属球によって散乱される。このため高い散乱効率が得られ、また全体が金属によって構成された金属プローブのように根本での散乱が生じない。さらに、突出部の側面に金属膜が形成されているので、試料の表面粗さによる散乱光等の入射がこの金属膜によって遮蔽される。したがって、高い検出感度、高い分解能が得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0017】本発明の光ファイバプローブは、図1に示すようにコア1の周りにクラッド2が設けられてなる光ファイバ3の一端に、コア1がクラッド2から突出した突出部4が形成され、この突出部4表面に先端部を除いて金属膜5が形成されてなる。また、上記突出部4は、外周部4aが先端面より後退するとともに内周部4bが先細り状に先鋭化され、この先鋭化された内周部4bの先端に金属球6が形成されている。

【0018】上記光ファイバ3は、例えばSiO<sub>2</sub>系ガラスよりなり、F、GeO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の添加によってコア1よりもクラッド2の屈折率が低くなるように組成制御されている。

【0019】そして、この光ファイバ3の一端には上記突出部4が形成され、この突出部4表面に先端部を除いて金属膜5が形成されている。この金属膜5は、試料の表面粗さに起因する散乱光等の外乱光が当該プローブに入射するのを遮蔽する遮蔽膜となるものである。この金属膜5としては、金や銀等よりなる薄膜が設けられる。なお、金属膜5と突出部4との間には、製造工程で用いられるエッチングマスク用のレジスト層7が介在している。また、金属膜5と突出部4との間には、製造工程で用いられるエッチングマスク用のレジスト層7が介在している。

【0020】この光ファイバプローブでは、金属膜5が形成されていない先端部が、光が取り込まれる開口部8となる。この開口部8は、試料表面のエバネッセント光が当該開口部から選択的に取り込まれるようにするために開口径Aが伝搬光の波長以下とされているのが望ましい。

【0021】一方、上記突出部4の先鋭化された内周部4bの先端には金属球6が形成されている。この金属球6には、高い散乱効率が得られることから金、銀等を用いるのが望ましい。金属球の形状は、光ファイバの中心軸方向に切断した縦断面形状が真円状の球であっても良く、楕円状の球（回転楕円体）であっても良い。なお、高分解能を得るには、この金属球の大きさが小さい方が好ましく、例えば曲率直径dが100nm以下であるのが望ましい。

【0022】このような光ファイバプローブは、例えば近接場光学顕微鏡において、全反射条件下で物体裏面から光を照射したときに物体表面に生じるエバネッセント光を散乱、検出するために用いられる。

【0023】この光ファイバプローブによってエバネッセント光を検出するには、開口部8内にある金属球6を物体表面に対して光の波長よりも短い距離まで接近させ、物体表面に生じているエバネッセント光をこの金属球6によって散乱させる。生じた散乱光は開口部8からコア1内に導かれ、コア1内を伝搬してもう一方の端部（出射端）から検出される。

【0024】このようにこの光ファイバプローブでは、エバネッセント光が先端に形成された金属球6によって散乱される。このため高い散乱効率が得られ、また全体が金属によって構成された金属プローブのように根本での散乱が生じない。さらに、突出部4の側面に金属膜5が形成されているので、試料の表面粗さによる散乱光等の入射がこの金属膜5によって遮蔽される。したがって、高い検出感度、高い分解能が得られる。

【0025】なお、この光ファイバプローブによってエバネッセント光を散乱、検出させるに当たっては、上記金属球6に励起光を照射することでプラズモンを励起させ、これによって散乱光強度を増大させるようにしても良い。

【0026】プラズモンは、金属表面電子のプラズマ振動の量子であり、励起光の波長と金属の共鳴波長が近い場合に散乱光強度を大きく増強させる。この共鳴波長は、金属の種類、形状、励起光の偏光方向によって決まるものである。プラズモン励起によって散乱光強度を増大させる場合には、これらのパラメータを共鳴波長と励起光波長とが近い値になるように設定するのが望ましい。なお、この場合、金属球6は、光ファイバの中心軸方向が長軸となった回転楕円体であり、また長軸長が長いもの程高い散乱効率が得られる。ここで具体例として、金または銀よりなる金属球について、プラズモンの

共鳴波長とエバネッセント光の散乱効率の計算結果を示す。金属球の形状は縦断面が真円状の球または長軸：短軸＝3：1の回転楕円体である。また、プラズモンを励起させるための励起光（偏光）は、金属球が回転楕円体の場合には電界の向きが楕円の長軸方向と一致するような方向で入射させたものと想定した。金属球が球の場合＊

＊には中心対称であるので偏光方向は任意である。また、散乱効率は、ガラスでの散乱効率を1としたときの倍率で表示した。

【0027】

【表1】

	金属膜及び金属球に 使用した金属	金属球の形状	共鳴波長	散乱効率
実施例1	銀	球	350nm	300倍
実施例2	金	球	520nm	35倍
実施例3	銀	回転楕円体 (長軸：短軸＝3：1)	520nm	11000倍
実施例4	金	回転楕円体 (長軸：短軸＝3：1)	650nm	6300倍

【0028】このように金属球が回転楕円体の場合には非常に高い散乱効率を得られる。

【0029】以上のような光ファイバプローブは、次のようにして作製される。

【0030】まず、図2に示すように、コア11の周りにクラッド12が設けられた光ファイバ10を用意する。そして、この光ファイバ10の一端に、化学エッチングによって突出部を形成する（突出部形成工程）。

【0031】この突出部形成工程では、コア11のエッチング速度 $R_1$ とクラッド12のエッチング速度 $R_2$ が等しく（ $R_1=R_2$ ）なるようなエッチング液を用いる第1のエッチング工程と、コア11のエッチング速度 $R_1$ がクラッド12のエッチング速度 $R_2$ よりも小さく（ $R_1<R_2$ ）なるようなエッチング液を用いる第2のエッチング工程の2段階のエッチングによって突出部を形成する。

【0032】まず、第1のエッチング工程において、 $R_1=R_2$ なるエッチング液に光ファイバ10の一端を浸漬すると、コア11のエッチング速度 $R_1$ とクラッド12のエッチング速度 $R_2$ が等しいので、先端面側においてはコア11とクラッド12が同じ量だけエッチングされる。

【0033】また、光ファイバ10の外周面側では、外周面に露出しているクラッド12がエッチングされて直径が減少する。したがって、このエッチング時間を所定時間続けることにより、図3に示すように光ファイバ10の一端にクラッド12の径が径小化した径小部13が形成される。

【0034】なお、この第1のエッチング工程のエッチング液としては、例えば40重量％ $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液：50重量％ $\text{HF}$ 酸： $\text{H}_2\text{O}$ （体積比）が1：7：1：1の緩衝フッ化水素溶液が用いられる。

【0035】次に、第2のエッチング工程では、 $R_1<R_2$ なるエッチング液に、第1のエッチング工程で形成された径小部13を浸漬する。このようなエッチング液に径小部13を浸漬すると、クラッド12のエッチング速度 $R_2$ がコア11のエッチング速度 $R_1$ よりも大きいので光ファイバ10の先端面側ではクラッド12がコア11より先にエッチングされ、基端面に対して後退する。

【0036】また、光ファイバ10の外周面側では、外周面に露出しているクラッド12がエッチングされるとともに、クラッド12がエッチングされることによってコア11の外周面が先端面側から露出しはじめ、この外周面に露出したコア11も引き続きエッチングされる。このとき、コア11の外周面は先端側から露出することによって、先端側にいく程エッチング量が多くなり、直径が減少する。したがって、このエッチングを所定時間続けることによって、図4に示すように径小部13の端部にクラッド12から突出した円錐状の突出部14が形成される。

【0037】この第2のエッチング工程のエッチング液としては、例えば40重量％ $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液：50重量％ $\text{HF}$ 酸： $\text{H}_2\text{O}$ （体積比）が10：1：1の緩衝フッ化水素溶液が用いられる。

【0038】ここで、次工程ではこのようにして形成された突出部表面に先端を除いてレジスト層を形成するが、このレジスト層から露出する先端部の大きさは、突出部14が形成された段階での径小部13のクラッド径Bによって決まる。すなわち、このクラッド径Bが大きすぎると、突出部14の根本から先端に亘る全面をレジスト層が覆ってしまい、先端に開口を形成することができない。逆に、クラッド径Bが小さすぎると、レジスト層から露出する先端部の大きさが大きくなりすぎ、開口径が大きくなる。その結果、分解能が低下する。このた

めこの突出部が形成された段階でのクラッド径Bは高分解能を得る上で重要になる。

【0039】一方、この突出部が形成された段階でのクラッド径Bは、上記第1のエッチング工程のエッチング時間によって制御される。したがって、このエッチング時間は所定の開口径を得るべく正確に設定する必要がある。なお、目安として例えばクラッド径Bが $20 \pm 1 \mu\text{m}$ であるときに開口径は約 $100 \text{ nm}$ になる。

【0040】次に、この突出部表面に先端を除いてレジスト層を形成する(レジスト層形成工程)。

【0041】レジスト層の形成は、例えば図5(a)～(d)に示すような方法で行うと再現性のよい開口寸法でレジスト層を形成することができる。

【0042】まず、図5(a)に示すように先の工程で突出部を形成した光ファイバ10を突出部14が上側になるように固定する。一方、レジストを充填した注射器15を、針16先端と光ファイバ10の突出部14先端が対向するようにして、針16を下側にして微動台に固定する。そして、針16の先端から微量のレジストを押し出し、針16先端にレジストの液滴17がぶらさがった状態にする。

【0043】次いで、図5(b)に示すように注射器15を微動台の操作によって徐々に下に降ろし、図5(c)に示すようにレジストの液滴17に光ファイバ10の突出部14先端が浸かるようにする。

【0044】その後、図5(d)に示すようにレジストの液滴17が落下しないように注射器15を上を引き上げる。このとき、光ファイバ10の突出部14先端に付着したレジストは表面張力によって僅かに後側に引き寄せられるので、突出部14に先端部を除いてレジストが付着した状態になる。

【0045】この他のレジスト層の形成方法としては、容器内に入れられたレジスト中に光ファイバの突出部を浸漬し、この後、光ファイバを引き上げる方法を用いるようにしても良い、この方法によっても注射器を用いる場合と同様に再現性のよい開口寸法でレジスト層を形成することができる。

【0046】そして、この後、レジストに応じた硬化処理を施すことで、図6に示すように突出部14に先端部を除いてレジスト層18が形成される。なお、このレジストとしては、例えばフォトリソレジストが用いられる。この場合、光ファイバの突出部14に先端部を除いてレジストを付着させた後、ベーキングによってレジストを硬化させればよい。

【0047】次に、レジスト層18から露出している突出部14先端を、化学エッチングによって外周部を先端面より後退させるとともに内周部を先鋭化する(先鋭化工程)。

【0048】この先鋭化工程では、クラッド12のエッチング速度 $R_2$ に比べてコア11のエッチング速度 $R_1$ が

十分大きく( $R_1 \gg R_2$ )となるようなエッチング液を使用する。

【0049】このようなエッチング液にレジスト層18を形成した光ファイバ10の突出部14を所定時間浸漬すると、レジスト層18から露出している突出部14先端がエッチングされる。そして、このエッチングを所定時間続けることによって、図7に示すように外周部14aがレジスト層18先端よりも後退してくぼみが形成されるとともに、内周部14bは突出部14の先端形状に対応して先鋭化され、前記くぼみの中に先鋭部19が突出した如き形状が形成される。但し、このとき先鋭部19の先端はレジスト層18の先端よりも若干先方に突き出している必要がある。

【0050】なお、このエッチングでは、クラッド12の端面12aとレジスト層18の間にエッチング液が染み込みクラッド12がエッチングされてしまうとレジスト層18が剥離してしまう虞れがあるが、エッチング液として $R_1 \gg R_2$ なる条件を満たすものを用いることによってこのようなレジスト層18の剥離は十分に回避される。

【0051】この先鋭化工程のエッチング液としては、例えば50重量%HF酸： $\text{H}_2\text{O}$ (体積比)が1:50や1:100のフッ化水素溶液が用いられる。

【0052】続いて、レジスト層18上に金属膜を形成するとともに先鋭部19に金属球を形成する(金属被着工程)。

【0053】この金属被着工程では、図8に示すように光ファイバ10の外周面に向かって金、銀等の金属蒸気を入射させ、レジスト層18表面と先鋭部19先端に金属蒸気を被着させる。この場合、光ファイバ10の全周面に亘って金属蒸気が被着するように、光ファイバ10を中心軸を中心にして回転させながら金属蒸気を入射させるか、あるいは光ファイバ10の一方の側から金属蒸気を入射させた後反対側から金属蒸気を入射させる。

【0054】このように、金属蒸気を被着させることによって、図9に示すようにレジスト層18表面に金属膜20が形成されるとともに、レジスト層から突き出た先鋭部19の先端に金属球21が形成され、光ファイバプローブが完成する。

【0055】ここで、金属蒸気の被着方法は、特に限定されないが、例えば真空蒸着法やスパッタリング法等が用いられる。このうち、真空蒸着法は金属蒸気の指向性が高いため、金属蒸気が開口内側に回り込み難く、先鋭部先端に付着する金属球の大きさを小さく抑えることができる。先鋭部先端に付着する金属球を小さくすることによって、製造されるプローブの分解能が向上する。

【0056】また、先鋭部の先端に被着される金属の被着量は、金属蒸気の入射方向と直交する方向に対する光ファイバの傾斜角度 $\theta$ によっても制御される。この傾斜角度 $\theta$ は $15 \sim 20^\circ$ であるのが望ましい。また、金属

被着工程を2段階で行うようにし、第1の金属被着工程では先鋭部の先端には金属が被着せず、レジスト層表面にのみ金属が被着するような傾斜角度 $\theta$ を選び、第2の金属被着工程では第1の金属被着工程で形成された金属膜上にさらに金属が被着されるとともに先鋭部の先端にも金属が被着されるような条件を選ぶようにしても良い。こうすることで、レジスト層表面に形成される金属膜を十分な厚さで形成しながら、金属球を薄く形成することができ、遮光性及び散乱効率の双方の点で有利になる。また、この方法によればレジスト層表面の金属膜と先鋭部先端の金属球とを異なる金属で形成することができるので、それぞれに適した金属を選択することが可能である。なお、第1の金属被着工程と第2の金属被着工程の成膜方法は同じ成膜方法であっても、異なる成膜方法であってもいずれでも良い。

#### 【0057】

【実施例】本発明の具体的な実施例について実験結果に基づいて説明する。

#### 【0058】実施例1

まず、コアの周りにクラッドが設けられてなる光ファイバを用意した。なお、コアは $\text{GeO}_2$ 添加 $\text{SiO}_2$ よりなり、クラッドは $\text{SiO}_2$ よりなる。

【0059】そして、この光ファイバの一端に、第1のエッチング工程によって径小部を形成した。この第1のエッチング工程の条件を下記に示す。

#### 【0060】第1のエッチング工程の条件

エッチング液 ; 40重量% $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液 : 50重量% $\text{HF}$ 酸 :  $\text{H}_2\text{O}$  (体積比) が 1.7 : 1 : 1 の緩衝フッ化水素溶液

エッチング液の温度 ; 25.0  $\pm$  0.1  $^{\circ}\text{C}$

エッチング時間 ; 77.0分

続いて第2のエッチング工程によって径小部の先端にコアが円錐状に先鋭化した突出部を形成した。この第2のエッチング工程の条件を以下に示す。なお、第2のエッチング工程が終了した段階での径小部のクラッド径Bは20  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0061】第2のエッチング工程の条件

エッチング液 ; 40重量% $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液 : 50重量% $\text{HF}$ 酸 :  $\text{H}_2\text{O}$  (体積比) が 10 : 1 : 1 の緩衝フッ化水素溶液

エッチング液の温度 ; 25.0  $\pm$  0.1  $^{\circ}\text{C}$

エッチング時間 ; 90.0分

次に、この光ファイバの突出部表面に、先端を除いてレジスト層を形成した。

【0062】このレジスト層形成工程では、フォトレジスト (東京応化社製 商品名 TSMR-V50 : 粘度 60  $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) を用い、このフォトレジストが充填された注射器の針先端にレジストの液滴を押し出し、この液滴に光ファイバの突出部を漬けることでレジスト層を形成した。

【0063】続いて、化学エッチングによって、突出部のレジスト層から露出した先端の外周部をレジスト層先端よりも後退させるとともに内周部を先鋭化し、くぼみの中に先鋭部が突出した如き形状を形成した。この先鋭化工程でのエッチング条件は以下の通りである。

#### 【0064】先鋭化工程のエッチング条件

エッチング液 ; 50重量% $\text{HF}$ 酸 :  $\text{H}_2\text{O}$  (体積比) が 1 : 50 のフッ化水素溶液

エッチング液の温度 ; 25.0  $\pm$  0.1  $^{\circ}\text{C}$

10 エッチング時間 ; 60  $\pm$  1秒

そして、このようにして先鋭部を形成した後、スパッタリング法によってレジスト層表面に金の金属膜を形成するとともに、レジスト層から突き出た先鋭部の先端に金の金属球を形成し、光ファイバプロップを作製した。なお、ここでは金属蒸気の入射方向と直交する方向に対して光ファイバを15 $^{\circ}$ 傾け、光ファイバの一方の側から金属蒸気を入射させた後、反対側から金属蒸気を入射させることによって光ファイバの周面全面に金属蒸気が被着するようにした。この金属の被着条件は以下の通りである。また、先鋭部の先端に形成された金属球の曲率直径dは50  $\text{nm}$ であり、開口径Aは100  $\text{nm}$ であった。

#### 【0065】金属被着工程の条件

成膜方法 ; スパッタリング法

金属 ; 金

スパッタ時間 ; 片側350秒

光ファイバの傾斜角度 $\theta$  ; 15 $^{\circ}$

#### 実施例2

30 まず、コアの周りにクラッドが設けられてなる光ファイバを用意した。なお、コアは $\text{GeO}_2$ 添加 $\text{SiO}_2$ よりなり、クラッドは $\text{SiO}_2$ よりなる。

【0066】そして、この光ファイバの一端に、第1のエッチング工程によって径小部を形成した。この第1のエッチング工程の条件を以下に示す。

#### 【0067】第1のエッチング工程の条件

エッチング液 ; 40重量% $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液 : 50重量% $\text{HF}$ 酸 :  $\text{H}_2\text{O}$  (体積比) が 1.7 : 1 : 1 の緩衝フッ化水素溶液

エッチング液の温度 ; 25.0  $\pm$  0.1  $^{\circ}\text{C}$

40 エッチング時間 ; 80.0分

続いて第2のエッチング工程によって径小部の先端にコアが円錐状に先鋭化した突出部を形成した。この第2のエッチング工程の条件を以下に示す。なお、この第2のエッチング工程が終了した段階で径小部のクラッド径Bは15  $\mu\text{m}$ であった。

#### 【0068】第2のエッチング工程の条件

エッチング液 ; 40重量% $\text{NH}_4\text{F}$ 水溶液 : 50重量% $\text{HF}$ 酸 :  $\text{H}_2\text{O}$  (体積比) が 10 : 1 : 1 の緩衝フッ化水素溶液

50 エッチング液の温度 ; 25.0  $\pm$  0.1  $^{\circ}\text{C}$

エッチング時間 ; 90.0分

次に、この光ファイバの突出部表面に、先端を除いてレジスト層を形成した。

【0069】このレジスト層形成工程では、まず容器に入れられたレジストを用意し、このレジストに光ファイバの突出部先端を浸漬した後、引き上げることによって行った。なお、ここでは光ファイバの上下の移動をモータを用いて行い、この移動が一定速度で行われるようにした。

【0070】続いて、化学エッチングによって、突出部のレジスト層から露出した先端の外周部をレジスト層先端よりも後退させるとともに内周部を先鋭化し、くぼみの中に先鋭部が突出した如き形状を形成した。この先鋭化工程でのエッチング条件は以下の通りである。なお、ここでは実施例1の先鋭化工程で用いたエッチング液よりも濃度の低いものを使用したので、実施例1の場合よりもエッチングが遅い速さで進行した。

【0071】先鋭化工程のエッチング条件

エッチング液 ; 50重量%HF酸:H<sub>2</sub>O(体積比)が1:100のフッ化水素溶液

エッチング液の温度; 25.0±0.1℃

エッチング時間 ; 2分30秒

そして、このようにして先鋭部を形成した後、真空蒸着法によってレジスト層表面に金の金属膜を形成するとともに、レジスト層から突き出た先鋭部の先端に金の金属球を形成し、光ファイバプローブを作製した。なお、ここでは金属蒸気の入射方向と直交する方向に対して光ファイバを15°傾け、中心軸を回転軸として回転させながら蒸着を行った。この金属の被着条件は以下の通りである。また、先鋭部の先端に形成された金属球の曲率直径dは100nmであった。

【0072】金属被着工程の条件

成膜方法 ; 真空蒸着法

金属 ; 金

金属膜の膜厚 ; 700nm

光ファイバの傾斜角度θ; 15°

### 実施例3

第1のエッチング工程、第2のエッチング工程、レジスト層形成工程、先鋭化工程を実施例2と同様の条件で行った。

【0073】次に2段階の金属被着工程によってレジスト層表面に金の金属膜を形成するとともに、レジスト層から突き出た先鋭部の先端に金の金属球を形成した。

【0074】まず、第1の金属被着工程では、真空蒸着法を用い、金属蒸気の入射方向と直交する方向に対して光ファイバを20°傾け、中心軸を回転軸として回転させながら蒸着を行った。この金属の被着条件は以下の通りである。

【0075】第1の金属被着工程の条件

成膜方法 ; 真空蒸着法

金属 ; 金

金属膜の膜厚 ; 700nm

光ファイバの傾斜角度θ; 20°

光ファイバの傾斜角度を20°にすると、金属蒸気は、先鋭部の先端にはほとんど被着せず、レジスト層表面にのみ金の金属膜が形成された。

【0076】次に、第2の金属被着工程では、スパッタリング法を用い、光ファイバの一方の側から金属蒸気を入射させた後、反対側から金属蒸気を入射させることによって、金属膜上にさらに金属蒸気を被着させるとともにレジスト層から突き出た先鋭部の先端に金の金属球を形成し、光ファイバプローブを作製した。この金属の被着条件は以下の通りである。また、先鋭部先端に形成された金属球の曲率直径dは30nmであった。

【0077】第2の金属被着工程の条件

成膜方法 ; スパッタリング法

金属 ; 金

スパッタ時間 ; 片側100秒

光ファイバの傾斜角度θ; 0°

20 【0078】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明では光ファイバの一端に、コアがクラッドから突出した突出部を形成し、この突出部表面に先端部を除いて金属膜を形成し、さらに上記突出部の外周部を先端面より後退させ、内周部の先端に金属球を形成するので、プローブの根本部分で散乱された散乱光や試料の表面粗さによる散乱光の影響を受けず、エバネッセント光を高感度、高分解能をもって検出することが可能な光ファイバプローブが得られる。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した光ファイバプローブの一例を示す要部概略断面図である。

【図2】光ファイバプローブの製造方法を工程順に示すものであり、製造に供する光ファイバを示す要部概略断面図である。

【図3】光ファイバに径小部を形成するための第1のエッチング工程を示す要部概略断面図である。

【図4】突出部を形成するための第2のエッチング工程を示す要部概略断面図である。

40 【図5】レジスト層形成工程を示すものであり、(a)は光ファイバと、レジストを充填した注射器の位置関係を示す模式図であり、(b)は注射器を降下させている様子を示す模式図であり、(c)はレジストの液滴中に光ファイバの突出部を浸けた状態を示す模式図であり、(d)注射器を引き上げている様子を示す模式図である。

【図6】レジスト層が形成された光ファイバを示す要部概略断面図である。

【図7】突出部先端の先鋭化工程を示す要部概略断面図である。



【図8】レジスト層表面と先鋭部先端への金属被着工程を示す要部概略断面図である。

\*る。

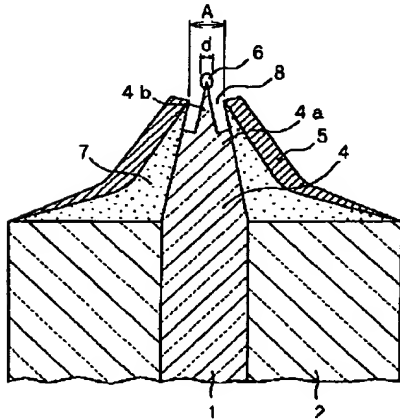
【図9】金属膜と金属球が形成された光ファイバを示す要部概略断面図である。

【符号の説明】

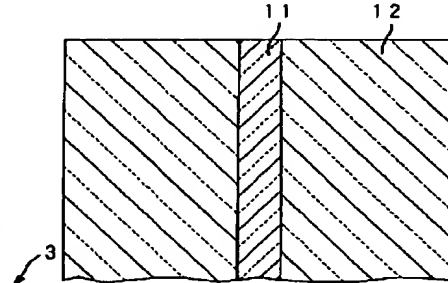
1 コア、2 クラッド、3 光ファイバ、4 突出部、5 金属膜、6 金属球、7 レジスト層、8 開口部

【図10】近接場光学顕微鏡の原理を示す模式図であ \*

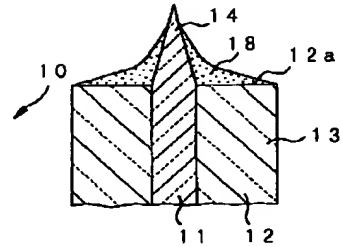
【図1】



【図2】

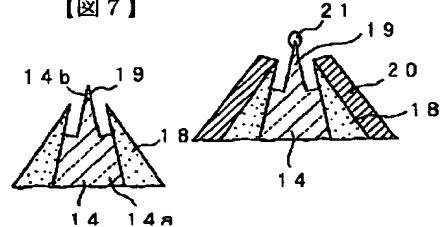


【図6】

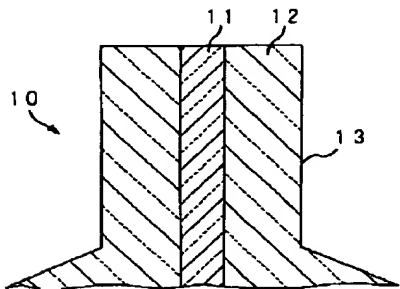


【図9】

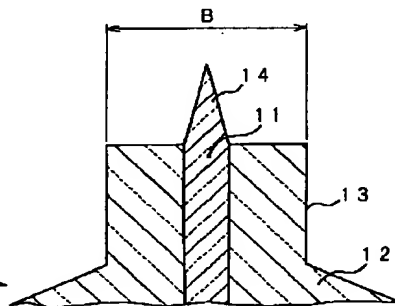
【図7】



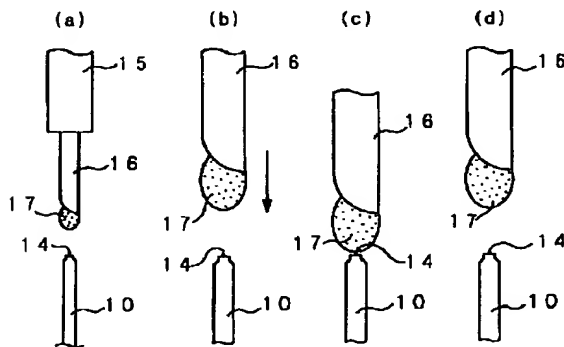
【図3】



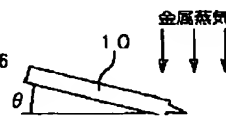
【図4】



【図5】



【図8】



【図10】

